

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月22日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-307395  
[ST. 10/C]: [JP2002-307395]

出 願 人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

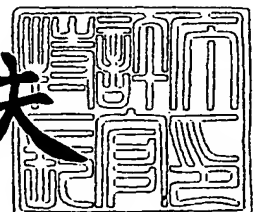
RECEIVED	
22 JAN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3108914

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01405

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/1339

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 上田 倫久

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット装置のノズルからスぺーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スぺーサを基板上の特定の領域に配置してなる液晶表示装置の製造方法において、スぺーサ分散液に使用される分散媒体が1種の単独溶剤又は2種以上の溶剤混合物からなり、単独溶剤又は溶剤混合物全体の80重量%以上を占める各溶剤の沸点が200℃以下、かつ対基板接触角が5度以下であり、上記スぺーサ分散液をインクジェット装置で吐出する際に、その基板上での吐出間隔 $S$  ( $\mu\text{m}$ ) を下記式(1)を満足するように設定することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

$$S \geq 20 \times (V/D)^{1/2} \dots\dots (1)$$

〔式中、 $V$ は1個のノズルから1回当たり吐出されるスぺーサ分散液の吐出量 ( $\mu\text{L}$ ) を示し、 $D$ はスぺーサ分散液中に含まれるスぺーサの粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) を示す〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット方式によってスぺーサを基板上に配置して得られる液晶表示装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯用電子機器等の広く用いられている。

この液晶表示装置は、一般に図1に示されるように、内側に透明電極3、配向膜9、カラーフィルター4、ブラックマトリックス5等が形成され、外側に偏光板2が配置された2枚の透明基板1がこれらの周囲に配設されたシール材10を介して対向配置され、形成された空隙に液晶7が封入されて構成されている。

この液晶表示装置においては、2枚の透明基板1の間隔を規制し、適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用されているのがスぺーサ8であ

る。

### 【0003】

従来の液晶表示装置は、以下の工程により作製されている。

- 1) ガラス等の透明基板上にブラックマトリックス、カラーフィルター、透明電極、配向膜からなるカラーフィルター基板と、透明基板上にトランジスタやダイオード素子等の画素電極が形成された電極基板を予め作製する（カラーフィルター対応部の外側にはその電極を駆動するための駆動回路を形成する）。
- 2) カラーフィルター基板に、スペーサを湿式あるいは乾式の散布機によって散布し、そのスペーサが散布されたカラーフィルター基板と電極基板とをシール材によって、電極とカラーフィルターの位置を注意深く合わせながら貼り合わせる（シール材は一部液晶の注入口となるべき部分を開けておく）。
- 3) 基板間がスペーサにより適正なギャップとなるように、貼り合わせた2枚の基板を適当な圧力を印加しながら、シール材を加熱して熱硬化させる。
- 4) 液晶を真空中で毛細管現象によって注入し、注入後余分に注入された液晶を加圧により追い出し、注入口を封止材で封止する。
- 5) シール材外側の駆動回路部に対応する部分に付着したスペーサや、加圧によりあふれた液晶を洗浄する。

### 【0004】

一方、近年、基板の大型化が求められているが、従来の方法、即ち毛細管現象による液晶注入では時間が掛かりすぎる。そこで、これを改善するため、シール材を予め塗布して、そのシール材で区画された箇所には液晶を正確量滴下し、その後基板を貼り合わせる液晶滴下方式による製造方法が提案されている。

### 【0005】

しかしながら、液晶滴下方式では、従来の5)の洗浄工程がないので、従来の散布方式を使用すると、シール材の外側まで散布されたスペーサを除去できないという問題が生じている。

### 【0006】

また、近年、いずれか一方の基板の画素の一部に、表面に微細な凹凸のある反射層を設けた反射半透過型の液晶表示装置も造られている。

しかし、この型では、反射層のある部分とない部分とで高さに差があるため、従来の散布方式で、高さが低い所に散布された粒子はセルギャップを維持するのに寄与せず、セルギャップを維持するために散布数を増やさねばならないという問題点が生じている。

#### 【0007】

このような問題を解決するために、水を主成分とした溶剤にスペーサを分散したスペーサ分散液をインクジェット装置により基板に吐出するというスペーサの散布方式が、特許文献1～3に開示されている。インクジェット法によれば、任意の領域に散布できるので、上記の問題点の解決に有効であるといえる。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平11-24083号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-281935号公報

##### 【特許文献3】

特開2001-188235号公報

#### 【0009】

しかしながら、特許文献3には、使用できる溶剤の選択方法が詳細に記載されておらず、また、特許文献1や2のように、水を主成分とした表面張力の高い分散溶剤では、粒子が凝集する等の問題が発生する。また、遮光部分（非表示部分）に粒子が凝集すれば問題はないが、近年ではブラックマトリックスを始めとする遮光部分の幅が狭くなってきており、位置合わせをしたとしても、所定の部分に収めるのはかなり困難となってきた。粒子の凝集が非表示部でなく表示部で発生すると透過率が低下するので、コントラスト等、液晶表示対の表示性能の低下が懸念される。

#### 【0010】

さらに、特許文献1には、沸点が低く低表面張力のものは凝集し難い旨の記述があるが、散布個数を多くしようとして一定面積にスペーサ分散液を多量に吐出した場合、やはり凝集が発生するという問題点があった。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題に鑑み、スペーサの凝集によりコントラスト等の液晶表示性能の低下が起こらないように、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に凝集することなく独立して配置可能な、インクジェット方式による液晶表示装置の製造方法を提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の液晶表示装置の製造方法は、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に配置してなる液晶表示装置の製造方法において、スペーサ分散液に使用される分散媒体が1種の単独溶剤又は2種以上の溶剤混合物からなり、単独溶剤又は溶剤混合物全体の80重量%以上を占める各溶剤の沸点が200℃以下、かつ対基板接触角が5度以下であり、上記スペーサ分散液をインクジェット装置で吐出する際に、その基板上での吐出間隔 $S$  ( $\mu\text{m}$ ) を下記式(1)を満足するように設定することを特徴とする。

$$S \geq 20 \times (V/D)^{1/2} \dots\dots (1)$$

## 【0013】

式中、 $V$ は1個のノズルから1回当たり吐出されるスペーサ分散液の吐出量 ( $\mu\text{L}$ ) を示し、 $D$ はスペーサ分散液中に含まれるスペーサの粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) を示す。

## 【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用されるスペーサ粒子は、無機系のシリカ微粒子又は有機高分子系の微粒子のいずれであってもよく、特に限定されない。

中でも、有機高分子系の微粒子は、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない程度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随し易く、さらにセル内部でのスペーサの移動が比較的少ないという長所をもつために、

特に好適に用いられる。

#### 【0015】

上記有機高分子系の微粒子の場合、その組成は特に限定されず、通常は強度面等から単官能単量体と多官能単量体とが併用される。このような単量体の混合組成（以下、重合性単量体という）において、多官能単量体の割合は30重量%以下が好ましい。

#### 【0016】

上記単官能単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体などが挙げられる。これらの単量体は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0017】

上記多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びその誘導体、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコール

ジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル〕プロパンジ(メタ)アクリレート、2, 2-水添ビス〔4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル〕プロパンジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル〕プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの架橋性単量体は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0018】

上記単量体を重合して微粒子を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、懸濁重合、シード重合、分散重合等の重合方法が挙げられる。

懸濁重合は、粒子径分布が比較的広く、多分散の粒子が得られるため、得られた微粒子をスペーサとして利用する場合には分級操作が必要となる。従って、広範な粒子径の微粒子を製造する目的に適合する。これに対して、シード重合、分散重合は、分級操作を必要とせずに単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造する目的に適合する。

#### 【0019】

上記重合性単量体の重合に際して重合開始剤を用いることができる。

上記重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物などが挙げられる。

上記重合開始剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

#### 【0020】

上記懸濁重合とは、重合性単量体及び重合開始剤からなる単量体組成物を、目的とする粒子径となるような貧溶剤中に分散し重合する方法である。

懸濁重合に使用する分散媒としては、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。分散安定剤として、分散媒中に可溶な高分子化合物、例えば、ポリビ



ニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性あるいはイオン性界面活性剤も使用可能である。

#### 【0021】

重合条件は、上記重合性単量体や重合開始剤の種類により異なるが、通常、重合温度50～80℃、重合時間3～24時間が好ましい。

#### 【0022】

上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散性の種粒子に、さらに重合性単量体を吸収させることにより、目的とする粒子径までに拡大する重合方法である。種粒子に用いられる有機単量体は、特に限定されないが、種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分に近い成分を用いることが好ましい。また、粒子径を単分散性とする点から、スチレン及びその誘導体が好ましい。種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるので、できるだけ単分散であることが好ましく、Cv値として5%以下が好ましい。

#### 【0023】

シード重合時には重合性単量体と種粒子とが相分離を起こし易いため、シード重合時に吸収させる重合性単量体は、できるだけ種粒子組成に近い組成が好ましく、種粒子組成がスチレン系単量体の場合は芳香族ジビニル単量体、アクリル系単量体の場合はアクリル系マルチビニル単量体をそれぞれ吸収させるのが好ましい。

#### 【0024】

また、シード重合に際しては、必要に応じて、分散安定剤を使用することができる。分散安定剤としては、分散媒体中に可溶な高分子物質、例えば、懸濁重合の場合と同様のものを用いることができる。

#### 【0025】

上記シード重合において、種粒子1重量部に対して、重合性単量体を20～100重量部添加するのが好ましい。添加量が20重量部未満では、最終的に得られる（架橋）微粒子の破壊強度が不足し、100重量部を超えると重合時に粒子

同士の合着などにより粒子径分布が広がるため好ましくない。

#### 【0026】

上記分散重合とは、重合性単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶剤系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより、生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。一般に架橋成分を分散重合により重合すると粒子の凝集が起こり易く、安定に単分散架橋粒子を得ることが難しいが、条件を選定することにより、架橋成分を含んだ単量体を重合することが可能となる。

#### 【0027】

但し、重合時の凝集や強度の観点から、架橋性単量体を全重合性単量体中の50重量%以上とすることが好ましい。50重量%より少なくなると、重合時に形成される微粒子表面が溶剤中で柔らかくなるため、微粒子同士の衝突により合着が起こり微粒子径分布が広くなり、さらには凝集体となる。また、たとえ単分散性を保っても、架橋密度が少なくなるとスペーサとして十分な破壊強度が得られなくなるため好ましくない。

#### 【0028】

重合時に使用する分散媒は、使用する重合性単量体によって適宜決定されるが、一般的に好適な有機溶剤として、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類、炭化水素等が挙げられる。さらに、これらを単独又はこれらと互いに相溶し合う他の有機溶剤、水等との混合溶剤として使用してもよい。

上記有機溶剤の具体例としては、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチルの他、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類を挙げることができる。

#### 【0029】

上記重合方法によって得られる微粒子を表示素子のスペーサとして使用する場合は、一定の強度が必要となる。

微粒子の圧縮強度を示す指標として、微粒子の直径が10%変位したときの圧

縮弾性率（10%K値という）で表す場合、表示素子のスペーサの10%K値は、2000～15000MPaが好ましい。2000MPa未満では表示素子に組み立てる際のプレス圧により、スペーサが変形して適切ギャップが出にくい。また、15000MPaを超えると表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて表示異常を発生することがある。

### 【0030】

尚、本発明において10%K値とは、特開平6-503180号公報に記載された方法に準拠して測定される。この方法では、微小圧縮試験器（島津製作所社製「PCT-200」）を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で、得られたスペーサ微粒子を圧縮硬度0.27g/秒、最大試験荷重10gで圧縮し、10%変位させたときの荷重から下式に基づいて求められる。

$$K = (29.4 / \sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F：微粒子の10%圧縮変形における荷重値（N）

S：微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位（mm）

R：微粒子の半径（mm）

### 【0031】

上記方法によって得られたスペーサ微粒子は、表示素子のコントラスト向上のために着色して用いてもよい。着色方法としては、例えば、スペーサ微粒子をカーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理する；スペーサ微粒子の表面に有機物の膜を形成し、高温で分解又は炭化して着色するなどの方法が挙げられる。尚、スペーサ微粒子の材質自体が着色している場合は、着色せずにそのまま使用してもよい。

### 【0032】

また、上記方法によって得られたスペーサ微粒子の表面に接着層を設けたり、液晶表示体に用いる場合は、スペーサ微粒子周辺の液晶の配向を乱さないために、表面修飾を行ってもよい。表面修飾を施す方法としては、スペーサ微粒子表面に樹脂を析出させて修飾する方法（特開平1-247154号公報参照）；スペーサ微粒子表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法（特開平9-113915号公報参照）；スペーサ微粒子表面でグラフト重合を行って修飾

する方法（特開平11-223821号公報参照）等が挙げれる。

#### 【0033】

これらの中で、微粒子表面に化学的に結合した表面層を形成することが、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出などの問題が少ないので好ましい。特に、表面に還元性基を有するスペーサ微粒子に酸化剤を反応させ、微粒子表面にラジカルを発生させることによりグラフト重合を行う方法が、表面層の密度が高く、十分な厚みで形成できるためより好ましい。

#### 【0034】

本発明で用いられるスペーサ分散液の分散媒体としては、1種の単独溶剤又は2種以上の溶剤混合物が用いられる。

上記分散媒体が単独溶剤からなる場合は、沸点が200℃以下であり、かつ対基板接触角が5度以下である溶剤が用いられる。また、分散媒体が2種以上の溶剤混合物からなる場合は、溶剤混合物全体の80重量%以上を占める各溶剤の沸点が200℃以下であり、かつ各溶剤の対基板接触角が5度以下である溶剤が用いられる。

#### 【0035】

上記溶剤の対基板接触角とは、基板に対する溶剤の接触角をいい、市販の接触角測定装置によって測定することができる。

#### 【0036】

上記溶剤としては上記条件を満足するものであれば、各種の溶剤が使用可能であるが、水溶性又は親水性のものが好ましい。尚、一部のインクジェット装置のノズルヘッドは水系用途向けに作製されているので、分散媒体として疎水性の強い溶剤を使用すると、ノズルヘッドを構成する部材を侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶解することがあるので好ましくない。

#### 【0037】

上記溶剤の具体例としては、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール）；1-ブタノール、2-ブタノール等のC4アルコール；1-ペンタノール、2-ペンタノール、ネオペンチルアルコール等のC5アルコール；1-ヘキサノール等のC6アルコール；1-メトキシ

ー2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコールなどが挙げられる。

【0038】

また、分散媒体として水を用いてもよい。なお、水を用いる場合は水は全体の20重量%以下とすることが好ましい。

【0039】

また、同様に、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体；これらの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；前記多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；前記多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類なども使用可能である。

【0040】

また、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のプロピレングリコール多量体；これらの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；前記多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類なども使用可能である。

【0041】

さらに、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類；これらジオール類のエーテル誘導体及びアセテート誘導体；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリス

リトール等の多価アルコール類；それら多価アルコール類のエーテル誘導体及びアセテート誘導体なども使用可能である。

#### 【0042】

また、ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリン、スルフォラン、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、α-テルビネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス-β-ヒドロキシエチルスルホン、ビス-β-ヒドロキシエチルウレア、N,N-ジエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等も使用可能である。

#### 【0043】

上記単独溶剤の沸点又は溶剤混合物全体の80重量%以上を占める各溶剤のそれぞれ沸点が、200℃を超えると乾燥に時間がかかり、その間に吐出され基板に着弾した液滴中でスぺーサ粒子が凝集するので好ましくない。ここでいう沸点とは、大気圧下での沸点である。

#### 【0044】

上記単独溶剤又は溶剤混合物全体の80重量%以上を占める各溶剤のそれぞれの対基板接触角が5度を超えると、液滴が広がらず基板に着弾した液滴中のスぺーサ微粒子同士が接近するため、スぺーサ微粒子が凝集し易くなる。

尚、溶剤の対基板接触角を5度以下とするには、スぺーサ分散液の表面張力は低い方が好ましいが、余り低くなるとインクジェット装置のノズルから吐出できないため、吐出量の制御が困難になるので、表面張力18~35 (mN/m) の範囲が好ましい。

#### 【0045】

上記スぺーサ分散液の粘度は、高くなるとインクジェット装置のノズルから吐出できず、低くなると吐出量をコントロールすることが難しくなるので、0.5~15 mPa・s が好ましく、より好ましくは2~10 mPa・s である。

尚、-5~50℃の温度範囲で上記粘度となるように、ノズルのヘッド温度を

制御して吐出時の分散液の温度を調整してもよい。

【0046】

上記スぺーサ分散液におけるスぺーサ微粒子の固形分濃度は0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%である。

0.05重量%未満ではノズルから吐出された液滴中のスぺーサ微粒子の個数が少なくなり、散布密度を高くすることができず、5重量%を超えるとインクジェット装置のノズルが閉塞し易くなったり、着弾した液滴中に含まれるスぺーサ微粒子の個数が多くなり過ぎて、乾燥過程でスぺーサ微粒子の凝集が起こり易くなるので好ましくない。

【0047】

また、スぺーサ分散液はスぺーサ微粒子が単粒子状に分散されたものであることが好ましい。分散液中に凝集物が存在すると、吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルが閉塞を起こすことがある。

スぺーサ微粒子の分散方法としては、スぺーサ分散液に超音波を照射する方法が挙げられる。このように分散させたスぺーサ分散液を、再び凝集しないように、常に攪拌するか、スぺーサ微粒子の比重と分散媒体との比重を近似させることが好ましい。

【0048】

上記スぺーサ微粒子を分散させたスぺーサ分散液は、インクジェット装置のノズル内でさらに超音波が照射されることにより、吐出途中で凝集することは殆どなくなる。本発明では、スぺーサ分散液に接着性を付与するために接着成分を添加してもよく、さらに、スぺーサの分散性を改良したり、分散液の表面張力、粘度等の物理特性を改良して吐出精度を向上させるために、各種の界面活性剤、粘性調整剤等を添加してもよい。

【0049】

次に、スぺーサ分散液を基板上に吐出するインクジェット装置について説明する。インクジェット装置は、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式；急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等、通常の吐出方法が使用可能である。

## 【0050】

インクジェット装置のノズル口径は、粒子径に対して7～15倍の範囲が好ましい。スぺーサ微粒子の粒子径は、通常1.5～10  $\mu\text{m}$ 程度なので、ノズルの口径は10  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。ノズル口径が粒子径の7倍未満であると、スぺーサを吐出する際に、粒子径に比較してノズル口径が小さすぎるため吐出精度が低下し、著しい場合はノズルが閉塞し吐出できなくなることがある。

## 【0051】

この吐出精度の低下は、ノズルから液滴がまっすぐに吐出されないために起こる。インクジェット装置からまっすぐに吐出されるかどうかは、ノズル先端でのスぺーサ分散液の界面（メニスカス）形状の均一性が大きく影響するが、このメニスカス形状の均一性が、相対的に大きな粒子の通過によって破壊されることにより起こるものと考えられる。

また、ノズル口径が粒子径の15倍を超えたり、150  $\mu\text{m}$ を超えると、吐出される液滴が大きくなり、液滴が合着しスぺーサ微粒子が凝集し易くなるので好ましくない。

## 【0052】

また、1個のノズルから基板上に吐出される1滴の液滴量（1個のノズルから1サイクル当たり吐出されるスぺーサ分散液の量）は、10～80 pL（ピコリットル）が好ましい。1滴の液滴量が、10 pL未満では吐出状態が不安定になり吐出されないことがあり、80 pLを超えると液滴量が多くなり、着弾時に液滴が凝集し、スぺーサ微粒子が凝集し易くなるためである。

## 【0053】

液滴量を制御する方法としては、ノズル口径を最適化する方法や、ノズルヘッドを制御する電気信号を最適化する方法がある。後者はピエゾ方式のインクジェット装置を用いたときに特に重要である。

尚、インクジェット装置において、上記ノズルは、通常複数個のノズルを一定の配置方式（ノズルヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔）で配置したものが用いられる。

## 【0054】



本発明において、インクジェット装置のノズルから、スぺーサ分散液を基板面の特定の領域に配置する際に、スぺーサ分散液を式(1)を満足する吐出間隔S( $\mu\text{m}$ )の間隔で着弾するように吐出する。

$$S \geq 20 \times (V/D)^{1/2} \dots\dots (1)$$

式中、Vは1個のノズルから吐出される1サイクル当たりのスぺーサ分散液吐出量、即ち1個のノズルから基板上に吐出される1滴の液滴量(pL)を示し、Dはスぺーサ分散液中に含まれるスぺーサ粒子径( $\mu\text{m}$ )を示す。

また、Sで示される吐出間隔は、基板上に着弾したスぺーサ微粒子の液滴のうち、隣接する液滴の中心間の距離をいう。

#### 【0055】

上記スぺーサ分散液は、液晶表示装置を構成する2枚の基板のうち、一方の基板表面に吐出することが好ましい。

吐出間隔Sが式(1)の右辺より小さくなると、基板上で濡れ広がった液滴同士の合着が起こり、乾燥時間が必要以上にかかるだけでなく、吐出されたスぺーサ分散液が膜状に広がるため、液膜中でスぺーサ微粒子が自由に動き回れるようになり、乾燥までの間にスぺーサ微粒子が凝集する確率が高くなったり、スぺーサ散布数が場所によって、ばらつきを生じることがある。

#### 【0056】

スぺーサを配置する領域としては、例えば、液晶滴下方式ではシール材の内側全体であり、半反射半透過型では、反射部あるいは透過部のいずれか、所定の場所に吐出する。上記吐出間隔Sで吐出される結果、スぺーサの配置個数は、通常、 $1\text{mm}^2$ の領域に換算して10~350個が好ましい。

また、吐出は複数回に分けて行うこともできる。この場合は、移動方向を1回毎に交互に変えて吐出(往復吐出)することもでき、片方向に移動時のみ吐出(片方向吐出)することもできる。

#### 【0057】

次に、スぺーサ分散液が基板上に着弾してから、分散媒体を乾燥させる工程について説明する。

乾燥方法としては、例えば、基板を加熱したり、熱風を吹き付けたりする方法

が挙げられるが、乾燥過程でスペーサ微粒子同士が凝集を起こさないような条件にすることが好ましい。即ち、乾燥時間が長くなるような方法で乾燥させると、乾燥するまでにスペーサ微粒子が凝集する確率が高くなると共に、長時間スペーサ分散液が配向膜と接触すると、配向膜が汚染されて液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。また、速く乾燥させようとして適度の高温で乾燥させると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。

#### 【 0 0 5 8 】

本発明の製造方法によってスペーサを配置した基板は、対向する基板と周辺シール材を用いて加熱圧着してきめた基板間の空隙に液晶を充填することによって、液晶表示装置を得ることができる。液晶滴下方式では、予めシール材を塗布しておき、そこに液晶を注入した後基板を貼り合わせる。

#### 【 0 0 5 9 】

上記スペーサ分散液を吐出する基板は、ガラスや樹脂板など通常の液晶表示装置のパネル基板として使用されているものであり、通常、基板の表面に液晶分子の配向を規制するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成されている。

液晶表示装置の配向膜としては、通常ポリアミド樹脂が用いられ、表面をラビング処理して液晶の配向を制御している。このため、スペーサ分散液の分散媒体は、この配向膜中に浸透したり、配向膜を溶解するような配向膜汚染性のないものが用いられる。

#### 【 0 0 6 0 】

(作用)

本発明による液晶表示装置の製造方法では、スペーサ分散液に使用される分散媒体として、1種の単独溶剤又は2種以上の溶剤混合物からなり、単独溶剤又は溶剤混合物全体の80重量%以上を占める各溶剤の沸点が200℃以下、かつ対基板接触角が5度以下であるものを使用し、上記スペーサ分散液をインクジェット装置のノズルで吐出する際に、その基板上での吐出間隔Sを上記式(1)を満足するように設定して基板面の特定領域に吐出するので、スペーサを凝集させることなく所望の領域に配置することができる。このため、優れた液晶表示装置を製造することができる。

## 【0061】

## 【発明の実施の形態】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

## 【0062】

## (実施例1)

## ・スパーサ微粒子の調製

セパラブルフラスコに、ジビニルベンゼン15重量部及びイソオクチルアクリート5重量部に、重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、さらにポリビニルアルコール（クラレ社製「GL-03」）の3%水溶液20重量部及びドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入し、よく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。得られた溶液を攪拌しながら窒素気流下、80℃で15時間反応を行い微粒子を得た。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮発させてスパーサ微粒子（イ）を調製した。このスパーサ微粒子（イ）の平均粒子径は4.5 $\mu$ m、CV値は3.0%であった。上記と同様な方法により、平均粒子径2.5 $\mu$ m、CV値3.0%のスパーサ微粒子（ロ）、及び、平均粒子径6.0 $\mu$ m、CV値3.0%のスパーサ微粒子（ハ）を調製した。

## 【0063】

## ・スパーサ微粒子の表面処理

上記スパーサ微粒子5重量部を、ジメチルスルホキシド20重量部、ドデシルメタクリレート10重量部及びポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート10重量部中に投入し、ソニケーターによって分散させた後均一に攪拌を行った。さらに反応系に窒素ガスを導入して45℃にて2時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。

重合反応終了後反応液を取り出し、3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて微粒子と反応液を濾別した。この微粒子をエタノール及びアセトンにて十分洗浄した後、真空乾燥器にて減圧乾燥を行い、表面処理されたスパーサ微粒子を得た。

このような表面処理によって、スペーサ微粒子の分散液における分散性や、基板上での固着性を向上させることができる。

#### 【0064】

上記スペーサ微粒子を所定の粒子濃度となるように必要量とり、表1に示した組成の溶剤にゆっくり添加し、ソニケーターを使用して十分攪拌することによって分散させ、スペーサ分散液A～F、RA、RB及びRCを得た。

得られたスペーサ分散液を、 $10\mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去し、インクジェット装置での評価に供した。

#### 【0065】

(実施例1～8、比較例1～6)

基板として、表面にITO透明電極を備えたカラーフィルターガラス基板上にスピコート法によって、ポリイミド溶液（日産化学社製「サンエバー150」）を均一に塗布し、 $150^{\circ}\text{C}$ で乾燥した後 $230^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成して硬化させることにより、配向膜を形成したものをを用いた。

上記基板は、カラーフィルターの画素（縦 $150\mu\text{m}$ ×横 $75\mu\text{m}$ ピッチ）間に、幅 $25\mu\text{m}$ のブラックマトリックスが形成されたものであり、ピエゾ方式の口径 $40\text{mm}$ のノズルヘッドを搭載したインクジェット装置によって、表1に示したスペーサ分散液を、表2に示した条件〔吐出量、吐出間隔及び配置間隔〕で、 $60^{\circ}\text{C}$ に加熱された基板上へ吐出した（スペーサ微粒子の散布密度は $200\text{個}/\text{m}^2$ ）。尚、基板の加熱はステージに取り付けたヒータにより行った。

#### 【0066】

次いで、上記スペーサ分散液が吐出された基板を、スペーサ分散液が完全に乾燥したのを黙視で確認した後、さらに乾燥させるため及びスペーサーを基板に固着させるため、 $150^{\circ}\text{C}$ に加熱されたホットプレート上に移して加熱し、30分間放置した。スペーサを配置した基板と対向基板とをシール材を用いて周辺部を貼り合わせ、 $150^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱することによりシール材を硬化させた後、セルギャップがスペーサの粒子径となるように空セルを作製した。これに真空法で液晶を充填し、注入口を封口剤で封止して液晶表示セルを得た。

#### 【0067】

上記液晶表示セルを作製する際に下記の評価を行い、結果を表 2 に示した。

(1) スペーサ配置状態

スペーサ分散液が吐出された基板を 1 5 0 ℃で 3 0 分間加熱した後、液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を以下の基準で評価した。

○：凝集が殆どない

△：2 ～ 3 個のスペーサ粒子からなる塊がある程度認められた

×：5 個以上のスペーサ粒子からなる塊が多く認められた

【0 0 6 8】

(2) 液晶表示装置の表示画質

以下の基準で評価した。

○：スペーサによる影響が殆どない

△：凝集したスペーサ粒子に起因するコントラストの低下が僅かに起こった

×：凝集したスペーサ粒子に起因するコントラストの低下が起こった

【0 0 6 9】

【表1】

	沸 点 $\theta$	ス ペ ー サ 分 散 液										
		A	B	C	D	E	F	RA	RB	RC		
溶 剤 配 合 量 (重 量 %)	イソプロピルアルコール	82	0	—	—	20	—	—	—	—	20	10
	2-ブタノール	100	0	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	ネオペンチルアルコール	114	0	—	—	—	—	100	—	—	—	—
	1-ヘキサノール	157	0	100	100	70	—	—	100	—	—	—
	1-ノナノール	214	3	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	エチレングリコール	198	51	—	—	—	—	—	—	—	40	—
	水	100	77	—	—	—	10	—	—	—	40	90
スパーサ微粒子の固形分濃度 (重量%)		0.50 0.50 0.50 0.50 0.50 0.50 0.50 0.50 0.50 0.50										
スパーサ微粒子	種 類	ロ	イ	イ	イ	イ	イ	ハ	イ	イ	イ	イ
	粒子径D ( $\mu\text{m}$ )	2.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	6.0	4.5	4.5	4.5	4.5

沸 点 :  $^{\circ}\text{C}$ 、 $\theta$  : 対基板接触角 (度)

沸点: °C、 $\theta$ : 対基板接触角 (度)

【0070】

【表2】

	分散液 の種類	粒子径 D ( $\mu\text{m}$ )	吐出量 V ( $\mu\text{l}$ )	吐出間隔 S ( $\mu\text{m}$ )	配置間隔 ( $\mu\text{m}$ )		スペーサ 配置状態	表示画質
					縦	横		
実施例	1	A	2.5	25	63	100	100	○
	2	B	4.5	25	47	100	100	○
	3	B	4.5	50	67	100	100	○
	4	B	4.5	75	82	100	100	○
	5	C	4.5	25	47	100	100	○
	6	D	4.5	25	47	100	100	○
	7	E	4.5	25	47	100	100	○
	8	F	6.0	40	52	100	100	○
比較例	1	B	4.5	50	67	50	50	×
	2	B	4.5	50	67	50	50	×
	3	F	6.0	40	52	50	50	△
	4	RA	4.5	25	47	100	100	△※
	5	RB	4.5	25	47	100	100	×
	6	RC	4.5	25	47	100	100	×

※: 配向膜の汚染による画質低下

## 【0071】

表2より、実施例では、スペーサが凝集を起こすことなく配置され、表示画質も優れていたが、比較例では、スペーサが凝集が発生したり、沸点が高い溶剤の使用により配向膜汚染が発生する等、表示画質が劣っていた。

## 【0072】

## 【発明の効果】

本発明の液晶表示装置の製造方法は、上述の構成であり、スペーサによる光抜けのない、表示画質の優れた液晶表示装置を効率良く製造することができる。

また、インクジェット法によってスペーサを配置する製造方法であるため、スペーサの凝集によりコントラスト等の液晶表示性能を低下させることがなく、基板上の特定の領域にスペーサを凝集することなく独立して配置することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来の液晶表示装置を示す概略図である。

【符号の説明】

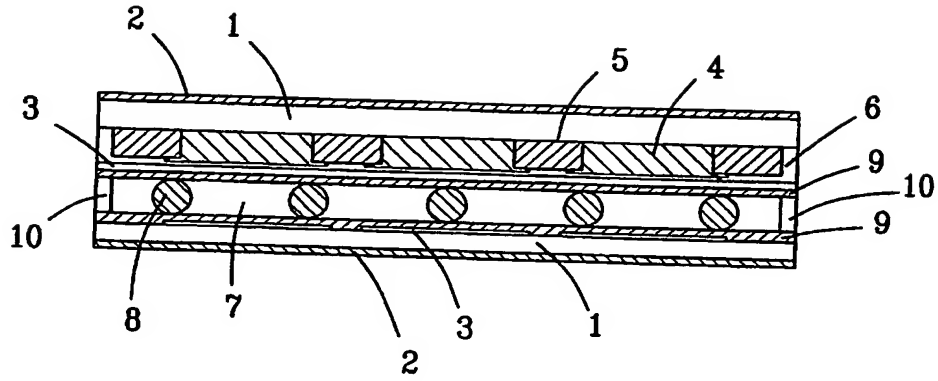
- 1 透明基板
- 2 偏光板
- 3 透明電極
- 4 カラーフィルター
- 5 ブラックマトリックス
- 6 オーバーコート
- 7 液晶
- 8 スペーサ
- 9 配向膜
- 10 シール材



【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スペーサの凝集によりコントラスト等の液晶表示性能の低下が起こらないように、インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に個別に独立して配置可能な、インクジェット方式による液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 インクジェット装置のノズルからスペーサ分散液を基板面の特定の領域に吐出し、スペーサを基板上の特定の領域に配置してなる液晶表示装置の製造方法において、スペーサ分散液に使用される分散媒体として沸点200℃以下、かつ対基板接触角が5度以下である溶剤を使用し、スペーサ分散液の吐出間隔Sを特定の条件に設定する。

【選択図】 なし

特願 2002-307395

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社